云 南 植 物 研 究 2002，24（3）：397～400
Acta Botanica Yunnanica

长缘厚朴中的新配糖体*

邓世明，戴好富，周 俊**
（中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源国家重点实验室，云南 昆明 650204）

摘要：从长缘厚朴（*Magnolia rostrata* W. W. Smith）干燥树皮的乙醇提取物中分离得到一个新的配糖体，1，1′-联苯-6′，8′，9′-三羟基-3-烯丙基-4-O-β-D 吡喃葡萄糖苷（**1**），以及 6 个已知的苯丙素类配糖体，3，4-二羟基－烯丙基-3-O-α-L-吡喃鼠李糖（1→6）β-D-吡喃葡萄糖苷（**2**），3，4-二羟基－烯丙基苯-3-O-α-L-吡鼠李糖（1→2）β-D-吡喃葡萄糖苷（**3**），sinapaldehyde（E）-O-β-D-glucopyranoside（**4**），syringaresinol -di-O-β-D-glucopynanoside（**5**），A 阿克苷（E）（**6**），IcarisideE5（**7**），经光谱和化学方法鉴定其结构。
关键词：长缘厚朴；木兰科；苯丙素类配糖体
中图分类号：Q 946 **文献标识码**：A **文章编号**：0253－2700(2002)03－0397－04

A New Glycoside from *Magnolia rostrata*

DENG Shi-Ming，DAI Hao-Fu，ZHOU Jun**
(*Laboratary of Phytochemistry*，*Kunming Institute of Botany*，*Chinese Academy of Sciences*，Kunming 650204，China)

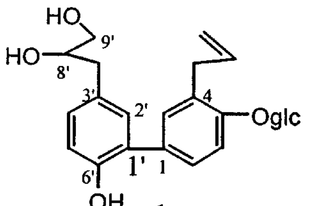
Abstract：A new glycoside，1，1′-dibenzene-6′，8′，9′-trihydroxy-3-allyl -4-O-β-D-glucopyranoside（**1**）and six known glycosides，3，4-dihydroxy-alllylbenzene -3-O-α-L-rhamnopyranosyl（1→6）β-D-glucopyranoside（**2**），3，4-dihydroxy-alllylbenzene -3-O-α-L-rhamnopyranosyl（1→2）β-D-glucopyranoside（**3**），sinapaldehyde（E）-O-β-D-glucopyranoside（**4**），syringaresinol -di-O-β-D-glucopynanoside（**5**），acteoside（E）（**6**）and icarisideE$_5$（**7**），were isolated firstly from the barks of the *Magnolia rostrata*. Their structures were elucidated on the basis of spectral data and chemical method.
Key words：*Magnolia rostrata*；Magnoliacea；Glycoside

长缘厚朴（*Magnolia rostrata* W. W. Smith）又称贡山厚朴、大叶厚朴，系木兰科植物，生于海拔 2 300 m 的阔叶林中，分布于西藏、云南贡山一带（余传隆等，1993）。由于中药厚朴（*Magno lia offficinalis*）资源不多，长缘厚朴的树皮作为常用中药厚朴的代用品已使用多年。我们已对长缘厚朴干燥树皮的乙酸乙酯部分进行了研究，分得 1 个木兰醌和 7 个新木脂素类化合物（邓世明等，2001），为长缘厚朴作为厚朴的代用品提供了有力的化学成分支持。据文献（陈德昌等，1982；阎文玫，1979），迄今尚无人对长缘厚朴的水溶

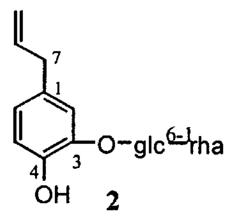
* 基金项目：国家自然科学基金重点资助项目（39730060）
** 通讯联系人（Corresponding author）
收稿日期：2001－07－09，2002－01－07 接受发表
作者简介：邓世明（1970－）男，博士研究生，主要从事天然生物活性成分的研究开发。

性部分进行研究。为进一步寻找活性成分，我们又对其水溶性成分即正丁醇部分进行了研究，从中分离得到1个新的木脂素类配糖体（1）和6个已知苯丙素类配糖体（2）～（7）。

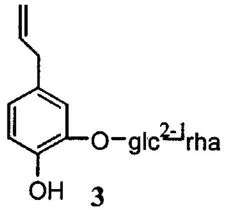
化合物1 无色胶状，IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3396，2921，1636，1559，1420，1383，1271，1227，1074，1040；UV λ_{max}^{EtOH}nm：207，257，285；FAB$^-$-MS (m/z)：461 [M－1]$^-$（75），299（78），153（65）. 据^{13}C NMR，^{1}H NMR和DEPT谱图，很容易知化合物1含有1个β－D型葡萄糖：δ_C102.0（d），78.9（d），78.8（d），75.0（d），71.5（d），62.6（t）及δ_H5.71，d，J＝7.7 Hz，和一个木脂素苷元。δ_C 35.2（t），115.4（t）和138.2（d）是烯丙基的特征碳信号，且与之相联的苯环邻位有氧取代（若是对位取代，高场的CH_2应在δ_C 40.0左右）：δ_C 40.5（t），66.9（t）和74.2（d）亦是该化合物二羟基取代的丙基特征碳信号（邓世明等，2001；Yahara等，1991）。这样，可确定分子式为$C_{24}H_{30}O_9$，与FAB-MS (m/z) 461 [M－1]、299 [M-glc] 完全符合。将化合物1酸水解后与苷元的TLC对照，亦完全一致；与苷元标准品的^{13}C NMR和^{1}H NMR数据比较，可以看出C－4有较明显的苷化位移（$\triangle\delta$＝＋1.2）（Yahara等，1991；邓世明等，2001）（其中有不同溶剂的影响因素），再从2D NMR的HMBC谱中亦可看到糖上H－1与苷元上C－4相关；因此，确定化合物1的结构是1，1′-联苯-6′，8′，9′-三羟基-3-烯丙基-4-O-β-D-葡萄糖苷。



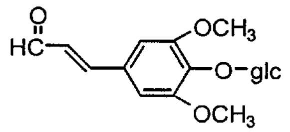
1



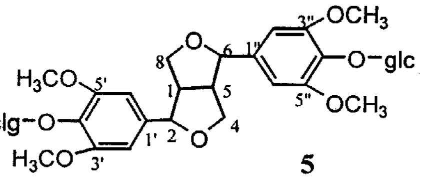
2



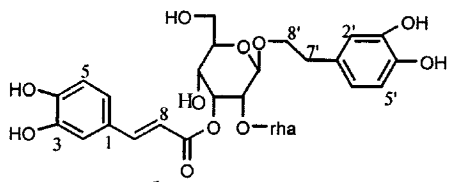
3



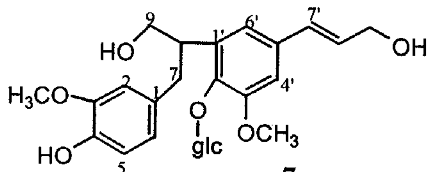
4



5



6



7

实验部分

样品购于云南省中药材公司，干燥大块树皮，未经炮制，经云南省中药材公司生药鉴定室鉴定为长缘厚朴（*Magnolia rostrata*）。投样3 kg，粉碎，95％乙醇热提。浸膏经石油醚、乙酸乙酯、正丁醇分别依次划段，得正丁醇部分提取物约55.0 g。经大孔树脂D101脱糖后，70％甲醇洗脱，浓缩得固体粉末35.0

g。将该部分反复常压、减压硅胶柱层析，氯仿－甲醇－水系统洗脱，以及反相 RP－18 柱层析，甲醇－水梯度洗脱，分离得化合物 1～7。

层析硅胶及 TLC 板均系青岛海洋化工厂出品；熔点用显微熔点仪测定，温度未校正；质谱仪是 Autospec－3000 型，红外仪是 Bio-Rad FTS－135 型，KBr 压片，旋光用 SEPA－300 型测定；^{1}H NMR、^{13}C NMR 和 2D NMR 谱所用仪器为 Bruker DRX－500 及 Bruker AM－400 型核磁共振仪器，TMS 内标。

化合物 1　$C_{24}H_{30}O_9$，58 mg，无色胶状，FAB$^-$-MS（m/z）：461［M－1］$^-$（75），299［M-glc］（78），153（65）。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3396，2921，1636，1559，1420，1383，1271，1227，1047，1040；UV λ_{max}^{EtOH} nm：207，257，285；［α］$_D^{25}$ －17.79°（c 0.28，MeOH）。^{13}C NMR 数据见表 1。^{1}H NMR（400 MHz，C_5D_5N）δ：3.09（1H，dd，7.5，13.6 Hz，H－7′a），3.20（1H，dd，6.0，13.9 Hz，H－7′b），3.68（2H，d，6.5 Hz，H－7），4.11（2H，m，H－8′），4.27（2H，m，H－9′），5.04（1H，d，9.9 Hz，H－9a），5.26（1H，d，17.9 Hz，H－9b），6.24（1H，m，H－8）。

表 1　化合物 1 的^{13}C NMR 数据（100 MHz，C_5D_5N，δ）

Table 1　^{13}C NMR data of compound 1

C	^{13}C	C	^{13}C	glc	^{13}C
1	130.5s	1′	131.7s	1″	102.0d
2	129.5d	2′	132.6d	2″	75.0d
3	127.0s	3′	133.8s	3″	78.9d
4	155.7s	4′	132.4d	4″	71.5d
5	115.6d	5′	115.5d	5″	78.8d
6	129.5d	6′	153.8s	6″	62.6t
7	35.2t	7′	40.5t		
8	138.2d	8′	74.2d		
9	115.5t	9′	66.9t		

化合物 2　$C_{21}H_{30}O_{11}$，69 mg，白色粉末，mp180－182℃，FAB$^-$MS（m/z）：457［M－1］$^-$（100），311［M-rha］（12），149［M-glc-rha］（37）；^{1}H NMR（400 MHz，C_5D_5N）δ：7.51（1H，d，2.0 Hz H－2），7.16（1H，d，8.0 Hz，H－5），6.88（1H，dd，2.0，8.0 Hz，H－6），3.35（2H，d，6.7 Hz，H－7），5.99（1H，m H－8），5.03（1H，dd，1.6，10.0 Hz，H－9a），5.11（1H，dd，1.7，17.8 Hz，H－9b）；^{13}C NMR（100 MHz，C_5D_5N）δ：131.9（s，C－1），121.2（d，C－2），146.7（s，C－3），148.1（s，C－4），117.2（d，C－5），125.1（d，C－6），39.8（t，C－7），138.5（d，C－8），115.6（t，C－9）；glc：105.7（d，C－1），74.2（d，C－2），78.4（d，C－3），71.5（d，C－4），77.5（d，C－5），68.0（t，C－6）；rha：102.5（d，C－1），72.3（d，C－2），72.8（d，C－3），75.0（d，C－4），69.9（d，C－5），18.6（q，C－6）（Deng 等，2000）。

化合物 3　$C_{21}H_{30}O_{11}$，35 mg，白色粉末 FAB$^-$-MS（m/z）：457［M－1］$^-$（100），311［M-rha］（11），149［M-glc-rha］（35）；^{1}H NMR（400 MHz，C_5D_5N）δ：7.47（1H，s，H－2），7.16（1H，d，8.1 Hz，H－5），6.83（1H，d，8.1 Hz，H－6），3.26（2H，d，6.7 Hz，H－7），5.94（1H，m，H－8），4.98（1H，d，J＝10.0 Hz，H－9a），5.06（1H，d，17.0 Hz，H－9b）；^{13}C NMR（100 MHz，C_5D_5N）δ：131.8（s，C－1），119.0（d，C－2），146.5（s，C－3），147.4（s，C－4），117.3（d，C－5），123.6（d，C－6），39.8（t，C－7），138.4（d，C－8），115.5（t，C－9）；glu：102.9（d，C－1），79.3（d，C－2），78.9（d，C－3），71.4（d，C－4），78.7（d，C－5），62.2（t，C－6）；rha：102.3（d，C－1），72.4（d，C－2），72.7（d，C－3），74.3（d，C－4），70.5（d，C－5），18.7（q，C－6）（Deng 等，2000）。

化合物 4　$C_{17}H_{22}O_9$，12 mg，淡黄粉末，mp 221－223℃。^{1}H NMR（400 MHz，C_5D_5N）δ：3.83（3H，s，3，5－OCH_3），6.93（1H，dd，7.7，15.8 Hz，H－8），7.04（1H，s，H－2，6），7.51（1H，d，15.8 Hz，H－7），9.84（1H，d，7.6 Hz，H－9）。^{13}C NMR（100 MHz，C_5D_5N）δ：苷元部分：56.9（q，3，5－OCH_3），107.7（d，C－2，6），128.6（d，C－8），130.4（s，C－1），139.2（s，C－4），153.2（d，C－7），154.0（s，C－3，5），193.9（d，C－9）；糖部分，104.4（d，C－1），76.1（d，C－2），78.5（d，C－3），71.7（d，C－4），79.0（d，C－5），62.7（t，C－6）。

化合物 5　$C_{34}H_{46}O_{18}$，66 mg，白色粉末，mp 269－270℃。FAB$^-$-MS（m/z），743［M＋1］（2），579［M-glc］（78），417［M-glc-glc］（100），387（68）；EI-MS（m/z）：418，388，221，210，193，181，167，151，137；^{13}C NMR（100 MHz，C_5D_5N）δ：苷元部分，54.7，54.9（d，C－1，5），56.6，56.8（q，3′，3″，5′，

5″-OCH_3)，72.1，72.3 (t，C-4，8)，86.3，86.5 (d，C-2，6)，105.0 (d，C-2′，2″，6′，6″)，132.2 (s，C-1′，1″)，138.5 (s，C-4′，4″)，154.0 (s，C-3′，3″，5′，5″)；**糖部分**：105.1 (d，C-1)，76.1 (d，C-2)，78.5 (d，C-3)，71.7 (d，C-4)，78.7 (d，C-5)，62.7 (t，C-6) (Jolad **等**，1980；Abe，1988)。

化合物 6 $C_{29}H_{36}O_{15}$，68 mg，**淡黄胶状**，FAB^--MS (m/z)：623 [M-1] (100)，^{13}C NMR (100 MHz，C_5D_5N) δ：**苷元部分**，36.6 (t，C-7′)，71.7 (t，C-8′)，115.4 (d，C-2)，116.0 (d，C-8)，116.7 (d，C-5)，116.7 (d，C-2′)，117.7 (d，C-5′)，120.8 (d，C-6′)，122.3 (d，C-6)，126.9 (s，C-1)，130.8 (s，C-1′)，145.6 (s，C-3′)，147.0 (s，C-4′)，147.6 (s，C-4)，146.1 (d，C-7)，149.9 (s，C-3)，167.7 (s，C-9)；glc **部分**：98.2 (d，C-1)，74.2 (d，C-2)，70.9 (d，C-3)，67.1 (d，C-4)，76.6 (d，C-5)，62.6 (t，C-6)；rha **部分**：100.7 (d，C-1)，72.7 (d，C-2)，72.1 (d，C-3)，729 (d，C-4)，69.8 (d，C-5)，18.7 (q，C-6) (Hasegawa **等**，1988)。

化合物 7 $C_{26}H_{34}O_{11}$，35 mg，**无色粉末**，FAB^- MS (m/z)：521 [M-1] (15)，359 [M-glc] (100)；^{13}C NMR (100 MHz，C_5D_5N) δ：132.9 (s，C-1)，114.2 (d，C-2)，148.6 (s，C-3)，55.2 (q，3-OCH_3)，146.4 (s，C-4)，116.4 (d，C-5)，122.8 (d，C-6)，38.4 (t，C-7)，43.0 (d，C-8)，65.2 (t，C-9)，139.5 (s，C-1′)，144.6 (s，C-2′)，152.8 (s，C-3′)，56.4 (q，3′-OCH_3)，109.5 (d，C-4′)，134.2 (s，C-5′)，119.9 (d，C-6′)，130.0 (d，C-7′)，130.7 (d，C-8′)，63.1 (t，C-9′)；glc **部分**：104.9 (d，C-1)，76.3 (d，C-2)，78.7 (d，C-3)，72.2 (d，C-4)，78.5 (d，C-5)，63.1 (t，C-6) (Miyase **等**，1989)。

致谢　云南省中药材公司汪洋教授鉴定样品；所有光谱数据均由本室仪器分析组测定。

〔参　考　文　献〕

余传隆，黄泰康，丁志遵等，1993. **中药辞海第一卷** [M]. **北京：中国医药科技出版社**，261

Abe F，Yamauchi T，1988. 9α-Hydroxymedioresinol and relate lignans form *Allamanda neriifolia* [J]. *Phytochemistry*，**27** (2)，575—577

Chen DC (**陈德昌**)，Liu JW (**刘家旺**)，1982. Quantitative analysis of magnolol and honokiol in the bark of *Manolia officinalis* Rehd Et Wils and *Magnolia rostrata* W W Simth [J]. *Acta pharmaceutica sinica* (**药学学报**)，**17** (5)，360—364

Deng SM，Zhou J，Cheng YX，*et al*，2000. Two new phenolic glycosides from *Magnolia rostrata* [J]. *Chinese Chemical Letter* (**化学通讯**)，**11** (11)：1001—1002

Deng SM (**邓世明**)，Cheng YX (**程永现**)，Zhou J (**周俊**)，*et al*，2001. Magnquinone and neolignans from *Magnolia rostrata* [J]. *Acta Botanica Yunnanica* (**云南植物研究**)，**23** (1)：121—125

Hasegawa T，Fukuyama Y，Yamada T，*et al*，1988. Isolation and structure of *Magnolia obovata* Thurb [J]. *Chemistry Letter*，163—166

Jolad SD，Hoffmann JJ，Cole JR，1980. Cytotoxic agent from *Penstemon deustus* (Scrophulariaceae)：Isolation and stereochemistry of lirioderdrin，a symmetrically substituted flurofuramvid lignan diglucoside [J]，*J Org Chem*，**45**：1327—1329

Miyase T，Ueno T，Takizawa N，*et al*，1989. Ionone and lignan glycoside from *Epimedium diphllum* [J]. *Phytochemistry*，**28** (12)：3483—3485

Yahara S，Nishyori T，Kohda A，*et al*，1991. Isolation and Characterization of Phenolic compounds from *Magnolia cortex* produced China [J]. *Chem Pharm Bull*，**39** (8)：2024—2036

Yan WM (**阎文玫**)，1979. Chemical components in the bark of *Magnolia rostrata* W W Smith [J]. *Acta Botanica Sinica* (**植物学报**)，**21** (1)，54—56